

10/511684

Rec'd 10/511684 06 MAY 2005

日 本 国 特 許 庁 21.04.03
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-117629

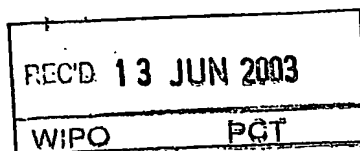
[ST.10/C]:

[JP2002-117629]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団



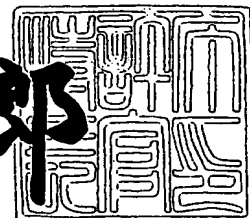
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3038896

【書類名】 特許願

【整理番号】 K014P09

【提出日】 平成14年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 33/00
H01L 29/66

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中野区上高田4-8-1-503

 【氏名】 幾原 雄一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県柏市花野井765-120

 【氏名】 山本 剛久

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100108671

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048541

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高密度転位を一次元に直線上に配列させた単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイスおよびそれらの作製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10^6 から 10^{14} / cm^2 の高密度の転位を一次元に直線上に内部に配列させたセラミックスまたは金属の単結晶材料。

【請求項2】 請求項1記載のセラミックスまたは金属の単結晶材料からなることを特徴とするイオンまたは電子の高速パイプ拡散デバイス。

【請求項3】 転位に沿って、拡散により 10^6 から 10^{14} / cm^2 の高密度に配列させた金属原子からなる量子細線が形成された請求項1記載のセラミックスまたは金属の単結晶材料からなることを特徴とする量子細線デバイス。

【請求項4】 請求項1記載のセラミックスまたは金属の単結晶材料の転位に沿ってナノホール束を形成した薄膜単結晶材料からなることを特徴とする薄膜デバイス。

【請求項5】 セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性以上の温度から融点近傍までの温度範囲内で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導入することを特徴とする請求項1記載のセラミックス単結晶材料の作製方法。

【請求項6】 セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性以上の温度から融点近傍までの温度範囲内で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導入し、さらに該単結晶材料の表面から拡散処理により転位に沿って金属元素を拡散させることを特徴とする請求項3記載の量子細線デバイスの作製方法。

【請求項7】 セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性以上の温度から融点近傍までの温度範囲内で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導

入し、さらに該単結晶材料を焼鈍またはケミカルエッチングすることにより高密度転位に沿ってナノホールを形成することを特徴とする請求項4記載の薄膜デバイスの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度転位を一次元に直線上に内部に配列させたセラミックスまたは金属の単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイス、およびそれらの作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックスや金属などの固体材料の結晶の内部には原子の配列が乱れた微小領域が線状に連続している部分があり、これを転位という。転位は刃状転位と螺旋転位に大別される。この転位は、材料を溶融状態から凝固する際に形成され、また固体材料を塑性変形することなどによって形成される。材料中の転位密度を増大させることによって材料の強度向上を図ることができる。

【0003】

電子を2次元に閉じ込めて一次元の運動のみが許容されるようにした構造は量子細線と呼ばれているが、転位機構を量子細線の作製に利用する試みとして、単結晶基板上の限られた領域に、基板に対して格子定数が0.2%から5%程度異なる単結晶膜を配し、両者の異相界面の形成されるミスフィット転位に沿って形成されるエネルギー準位を用いる方法（特開平5-218391号公報）や量子井戸に応力を加えることにより転位現象を発生させる塑性変形による表面の段差を利用する方法（特開平11-26888号公報）などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

これまで、結晶材料の転位についてはその構造、発生機構、運動機構などについて学術的に精力的な研究がなされてきた。その結果、転位論は、材料の塑性加工や強度発現機構などの解釈に重要な役割を果たしてきた。しかし、産業上は、

構造材料の強度向上の手段などその応用は限られていた。そこで、本発明は、固体結晶内部の転位を利用した量子細線などのナノテクノロジー技術の開発を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、セラミックスまたは金属の単結晶材料において、その単一すべりが活動する方位から高温圧縮することによって高密度転位を導入し、これを熱処理することによりセラミックスまたは金属の単結晶材料に高密度転位を一次元に直線上に配列させることができ、この方法を利用して機能デバイスを製作できることを見いだした。

【0006】

すなわち、本発明は、約 10^6 から $10^{14} / \text{cm}^2$ の高密度の転位を一次元に直線上に内部に配列させたセラミックスまたは金属の単結晶材料である。

また、本発明は、上記のセラミックスまたは金属の単結晶材料からなることを特徴とするイオンまたは電子の高速パイプ拡散デバイスである。

また、本発明は、約 10^6 から $10^{14} / \text{cm}^2$ の高密度の転位を一次元に直線上に内部に配列させたセラミックスまたは金属の単結晶材料の転位に沿って、拡散により約 10^6 から $10^{14} / \text{cm}^2$ の高密度に配列させた金属原子からなる量子細線が形成されたことを特徴とする量子細線デバイスである。

また、本発明は、約 10^6 から $10^{14} / \text{cm}^2$ の高密度の転位を一次元に直線上に内部に配列させたセラミックスまたは金属の単結晶材料の転位に沿ってナノホール束を形成した薄膜単結晶材料からなることを特徴とする薄膜デバイスである。

【0007】

さらに、本発明は、セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性 (Brittle-Ductile Transition Temperature, BDTT) 以上の温度から融点近傍までの温度範囲内で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導入することを特徴とするセ

ラミックスまたは金属の単結晶材料の作製方法である。

【0008】

また、本発明は、セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性以上の温度から融点近傍までの温度範囲内で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導入し、さらに該単結晶材料の表面から拡散処理により転位に沿って金属元素を拡散させることを特徴とする量子細線デバイスの作製方法である。

【0009】

また、本発明は、セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から脆性-延性以上の温度から融点近傍までの温度範囲で圧縮することによって塑性変形させ、さらに絶対温度において融点の半分以上の高温で熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線上に配列して導入し、さらに該単結晶材料を焼鈍またはケミカルエッチングすることにより高密度転位に沿ってナノホールを形成することを特徴とする薄膜デバイスの作製方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明のセラミックスまたは金属の単結晶材料の作製方法を概念的に説明するための模式図である。まず、図1(a)に示すように、油圧サーボ式、ボールネジ駆動方式、ACサーボモーター方式などの圧縮試験機を用いて、高温圧縮により圧縮ひずみが1～50%程度となるように単結晶材料1を圧縮し塑性変形させる。この場合、高温とは単結晶材料に転位が導入される温度である脆性-延性(BDIT)以上の温度から該単結晶材料の融点近傍までの温度をいう。この温度範囲は具体的にはアルミナの場合は、1050℃から2040℃、ジルコニアの場合は、650℃から2500℃、マグネシアの場合は、200℃から2770℃であるが、金属では室温でも十分塑性変形し、転位が入る。通常、材料の圧縮加工の限界は圧縮ひずみで50%程度であり、これを超えると転位密度が上がり転位が抜け出てしまう。

なお、以下には刃状転位を形成する場合について説明するが、らせん転位でも原理的には同一手順により高密度の転位を一次元に直線上に配列させることができる。

【0011】

転位を高密度に、かつ一次元に導入するためには主に主すべり系（一次すべり系）が活動する方位から圧縮する必要がある。主すべり系は結晶の種類によって異なり、ジルコニアの場合は（001）面、アルミナの場合は（0001）面である。結晶の圧縮は、すべり面に剪断応力が作用するように行う必要があるので、圧縮軸は主すべり面の法線と圧縮軸の角度を $45^{\circ} \pm 30^{\circ}$ の範囲で選択する。この範囲の角度で圧縮することにより、主すべり系の活動が可能となり、一次元方向性をもった転位をすべり面上に導入することが可能となる。

【0012】

図5(a)は、立方晶ジルコニア単結晶の圧縮実験の模式図であるが、この場合は圧縮軸を $[112]$ としており、すべり面の（001）面と 35° の角度をなしている。この角度は上記の角度範囲に入っている。この方向から圧縮することによって、図5(b)に示すように、一次元方向性（実際は図1(b)に示すように湾曲した刃状転位が導入されるが、高温での熱処理により図1(c)に示すように直線的になる）を有した転位が導入できる。この手法は塑性変形が可能であれば、全てのセラミックスや金属の単結晶に適用可能である。

【0013】

これを、さらに原子拡散が効果的に生じる高温で熱処理すると、図1(c)に示すように、刃状転位2は一次元に直線上の転位となり、転位密度は $10^7 / \text{cm}^2$ 以上の高密度で配列して導入される。この場合の熱処理温度は、具体的にはアルミナの場合は 880°C 以上、ジルコニアの場合は 1100°C 以上、マグネシアの場合は 1250°C 以上である。熱処理で転位が直線的になるのは転位自身が線張力を有しているために、曲がっているよりも直線的になった方がエネルギー的に有利になるためであると説明できる。

【0014】

上記の方法で作製された単結晶材料は、刃状転位が高密度かつ直線上に配列し

ているため、イオンまたは電子の高速パイプ拡散を利用したデバイスとすることができる。なお、パイプ拡散とは転位芯に沿った原子の拡散のことをいう。体拡散と比較して数桁大きい拡散定数である。拡散が体拡散より高速であるということで、高速パイプ拡散という。

【 0 0 1 5 】

図 2 (a) は、単結晶材料の結晶格子 4 の内部に形成された刃状転位 2 を示す模式図、図 2 (b) は、他の金属元素 5 を拡散処理により刃状転位に付着させた状態を示す模式図である。転位芯にそって拡散させる金属としては、マトリクスの単結晶と容易に化合物をつくらない金属、マトリクスの陽イオンに比べてそのイオン半径が 2 倍以下の金属、たとえば、Ti, Ni, Ag, Cu, Fe, Zn, Mg, Be が挙げられるが、その他の金属も可能である。

【 0 0 1 6 】

金属の添加は以下のように行うことができる。まず、高密度転位が導入された単結晶の表面に金属を真空蒸着法などで蒸着する。これを真空中あるいは不活性ガス雰囲気下で加熱することにより、表面に蒸着された金属がパイプ拡散により転位芯に沿って拡散して行く。この場合の加熱温度は、各金属の融点の半分より高い温度を選定する。

【 0 0 1 7 】

刃状転位に沿って平行方向に他の金属元素の拡散処理を行うと、図 2 (b) に示すように、刃状転位 2 の形成された単結晶材料は転位に沿った原子配列の乱れがあり、転位が高密度かつ直線上に配列しているため、転位に沿って拡散速度が速く、より大きなサイズの原子も拡散可能である。このように刃状転位に沿って金属原子を並べることにより、特異な電気伝導性を有した単結晶デバイスの作製が可能となる。

【 0 0 1 8 】

また、この方法を利用して、量子細線を作製することが可能となる。すなわち、図 3 に示すように、単結晶材料 1 の表面から拡散処理によりその内部に刃状転位 2 に沿って金属原子 6 を拡散させる。金属は、原子の乱れである刃状転位 2 に沿って内部まで容易に拡散するが、他の部分には拡散し難い。したがって、高密

度に配列させた多数の金属原子 6 により量子細線が形成されることになり、これを量子細線デバイスとすることができる。

【 0 0 1 9 】

従来の量子細線は、量子細線の全てが固体表面上のみに形成されている。したがって、体積分率が非常に低く、固体デバイスとして用いるのには難があるという問題があった。また、この場合、量子細線は固体の表面に形成されるため、表面に接した部分と外部に露出した部分に影響された電子物性を示す。

【 0 0 2 0 】

これに対して、本発明の量子細線は、全ての量子細線が固体結晶内部に埋め込まれているために、固体結晶と量子細線の界面が電子物性発現に寄与する。したがって、用いる単結晶材料の種類および金属種を種々変えることによって、極めて新しい機能を有した量子細線束素子の開発が期待できる。

【 0 0 2 1 】

さらに、図 4 に示すように、刃状転位を焼鈍またはケミカルエッチングにより選択的にエッチングすることができる。

刃状転位の芯の部分は結晶内部よりも体積が大きく、換言すればナノオーダーのホールが開いていることになる。このホールの大きさは刃状転位のバーガースベクトルの大きさに依存するが、数オングストローム径程度のホールである。また、刃状転位を結晶の融点の半分以上で熱処理することによって転位がエッチングされてホールの径を大きくすることも可能である。あるいは、溶融 KOH などの化学腐食液に漬けることでも転位がエッチングされて転位に沿ったホール径を制御することができる。これをナノホールと呼ぶが、単結晶内部にナノホール束を形成した薄膜や厚膜を作製すれば、分子篩膜、二酸化炭素分離膜などとしての応用も可能となる。

【 0 0 2 2 】

さらに、薄膜や厚膜のかたちでナノホールデバイスを用いることができる。薄膜や厚膜にするには転位束に垂直な方向から精密ダイヤモンドカッターなどで切り出しスライスする方法が採用できる。

【 0 0 2 3 】

【実施例】

(実施例 1)

図 5 (a) に模式的に示すように、寸法約 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ (高さ) の立方晶ジルコニア単結晶試料を電気油圧式圧縮機を用いてクロスヘッド速度 0.005 mm/min 一定にて、主すべり面の (001) 面の法線と圧縮軸の角度を 55 度とし、大気中 1300°C で圧縮し、 1% 塑性変形させた (ひずみ量 $\varepsilon = 8.3 \times 10^{-6}$)。主すべり方向は $[110]$ 、圧縮方向は $[112]$ である。その後、試料を 1300°C で 1.5 時間熱処理した。圧縮後に熱処理により導入された刃状転位を図 5 (b) に模式的に示す。

【0024】

高密度転位を導入したジルコニア単結晶を研磨した後イオンシニングして薄片化し、転位組織を透過型電子顕微鏡法で観察した。図 6 (a) は、すべり面に対して平行な方向からみた透過電子顕微鏡写真であり、転位が点状に観察される。このことは転位がすべり面に平行に並んでいることを示唆している。これを確認するために、試料を数度傾斜させて観察した写真が図 6 (b) である。写真より明らかなように、転位が直線上に膜を貫通して並んでいることが明確に分かる。以上より、導入された高密度転位は、すべり面に平行な方向に一次元、かつ直線上に配列していることが実証された。この場合の転位密度は $10^9 / \text{cm}^2$ であった。

【0025】

1300°C でひずみ量が 1% 、 3% 、 10% になるように塑性変形した試料の $[110]$ 方向のイオン伝導率を 300°C から 642°C の温度範囲で測定した。表 1 に、測定結果を塑性変形していない試料を基準にした電気伝導率の変化率 (%) で示す。なお、通常はジルコニアの場合は、 1000°C 位の温度においてイオン伝導率を測定するが、より低温でのイオン伝導が達成できれば産業上大きな利得があるので上記のように低い温度範囲で測定した。

【0026】

【表 1】

塑性変形していない試料を基準にした電気伝導率の変化率/%

測定温度/°C	1%	3%	10%
300	+1.35	-3.93	+0.62
301	+3.17	-2.90	+1.85
354	+0.99	-0.44	+3.68
406	+3.12	+3.01	+6.87
456	+3.16	+4.84	+8.01
504	+2.87	+5.34	+8.19
551	+2.55	+6.72	+8.52
597	+3.10	+7.46	+9.14
642	+2.56	+7.51	+8.14
Ea	+0.09	+1.34	+0.90

*Ea はイオン伝導の活性化エネルギー

【0 0 2 7】

表 1 から言えることは、明らかに塑性変形量が大きいほどイオン伝導度が上昇しているということである。また、この傾向は高温での測定ほど顕著になる。変形量の多いほど転位密度が上がる。10%のひずみ量で597℃でのイオン伝導は9.14%上昇する。さらに変形量を増やすとさらにイオン伝導度は上がる。

【0 0 2 8】

(実施例 2)

単結晶試料としてアルミナ単結晶（サファイヤ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして転位を形成し、これにチタンを真空蒸着し、Ar ガス 1 気圧以下、1400℃、2 時間の保持時間で拡散させた。図 7（a）は、チタンを拡散させた後の試料の基準転位直上（円 B）と基準転位から 20 nm 離れた場所（円 A）のエネルギー分散型 X 線分光（EDS）像である。図 7（b）は、円 A の場所から得られた EDS スペクトル、図 7（c）は、円 B の転位直上から得られた EDS スペクトルある。プローブ径は 1 nm で測定したが、明らかに転位のところのみ 3～5 at% のチタンが存在している。このことは、チタン原子が転位芯に沿って導入されていることを示している。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、単結晶材料の内部の転位を利用した新たなナノテクノロジー技術を提供することができ、従来技術のような複雑でコストのかかる手段を用いずに、イオンまたは電子の高速パイプ拡散デバイス、量子細線デバイス、分子篩膜、二酸化炭素分離膜などの薄膜デバイス、などの機能デバイスを安価に製作することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の方法を概念的に説明するための模式図である。

【図 2】

図 2 (a) は、形成された刃状転位を示す模式図、図 2 (b) は、他の金属元素を刃状転位に付着させた状態を示す模式図である。

【図 3】

図 3 は、単結晶材料中の刃状転位に沿って金属を拡散させることによって高密度に配列した金属原子からなる量子細線の模式図である。

【図 4】

図 4 は、焼鈍またはケミカルエッチングによる刃状転位の選択的エッチングを利用して単結晶材料内部にナノホール束を形成した薄膜デバイスの模式図である。

【図 5】

図 5 (a) は、実施例 1 の圧縮方法を示す模式図であり、図 5 (b) は、圧縮後に熱処理により導入された刃状転位を示す模式図である。

【図 6】

図 6 (a) は、実施例 1 の熱処理前の刃状転位を示す図面代用透過電子顕微鏡写真であり、図 6 (b) は熱処理後の刃状転位を示す図面代用透過電子顕微鏡写真である。

【図 7】

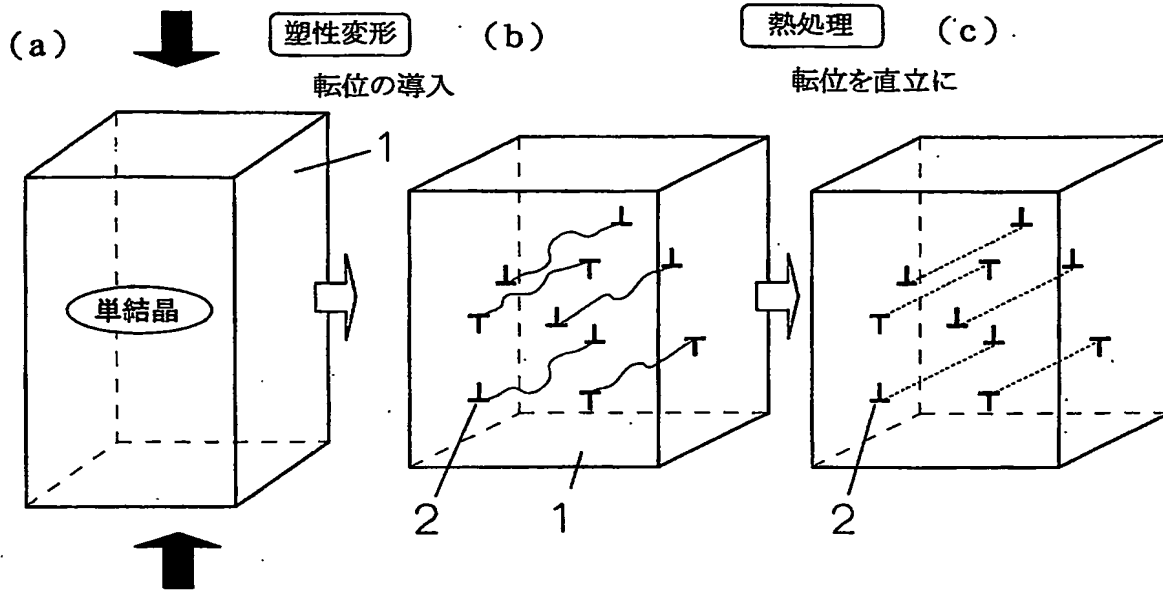
図 7 (a) は、エネルギー分散型 X 線分光 (E D S) 像を示す図面代用写真で

あり、図7 (b) は、図7 (a) のAから得られたEDSスペクトル図であり、
図7 (c) は、図7 (a) のBから得られたEDSスペクトル図である。

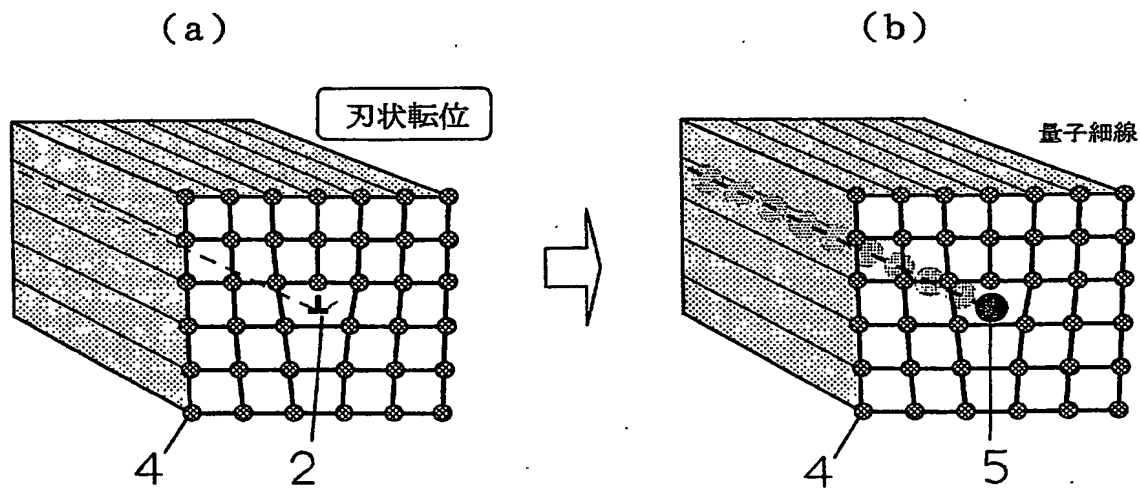
【書類名】

図面

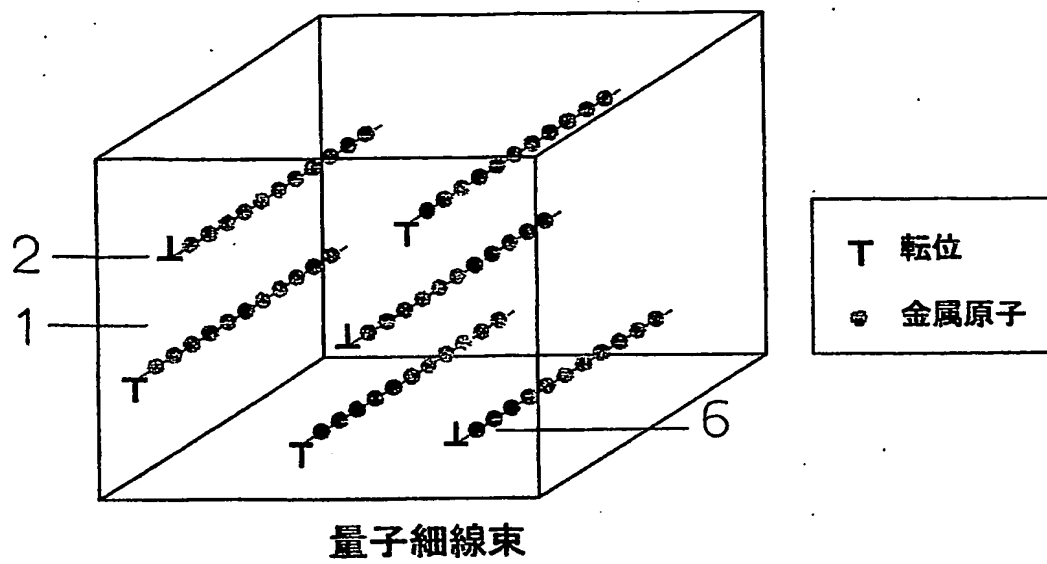
【図 1】



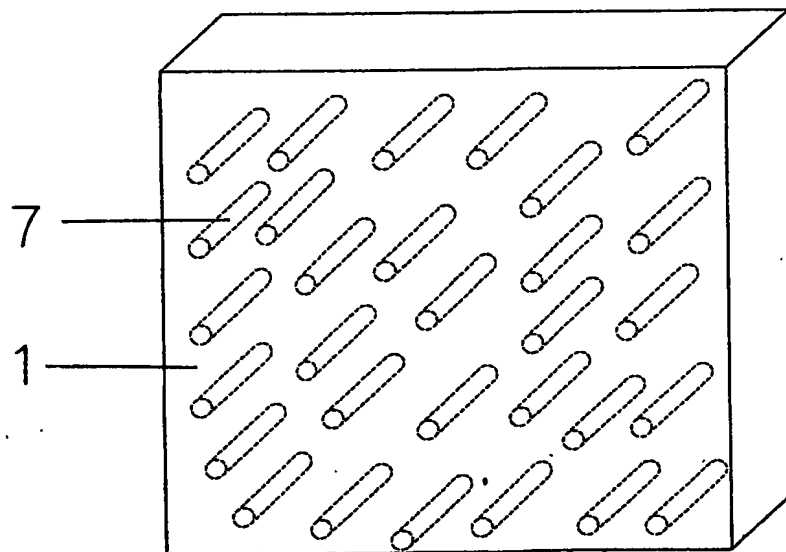
【図 2】



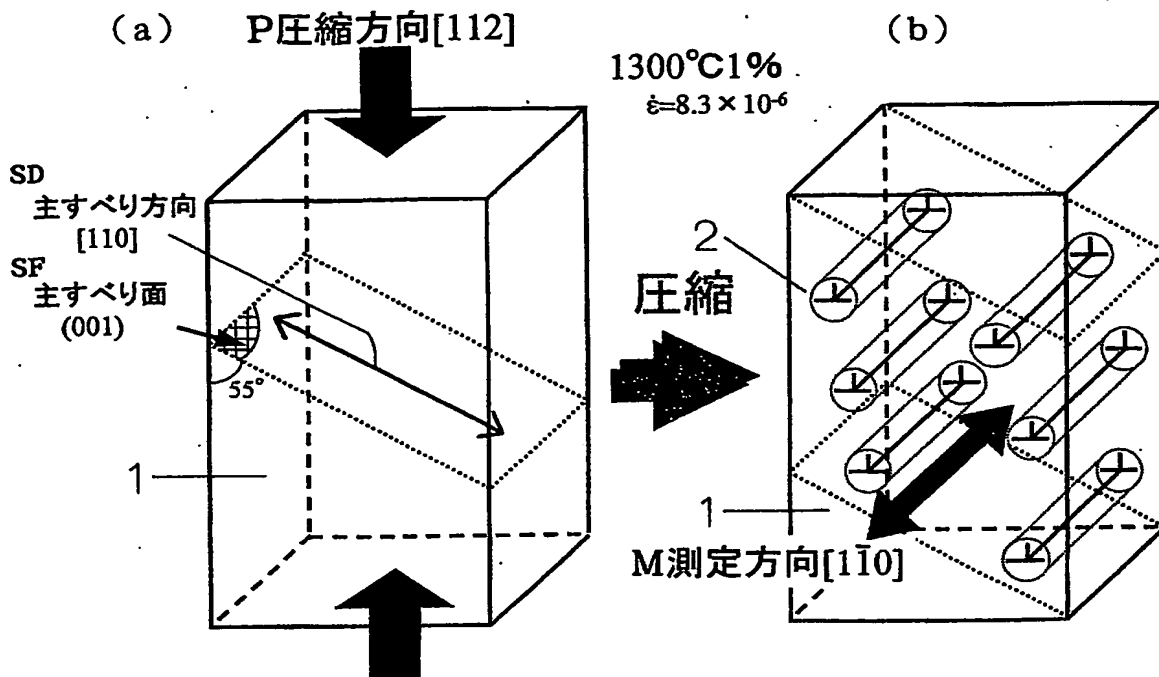
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

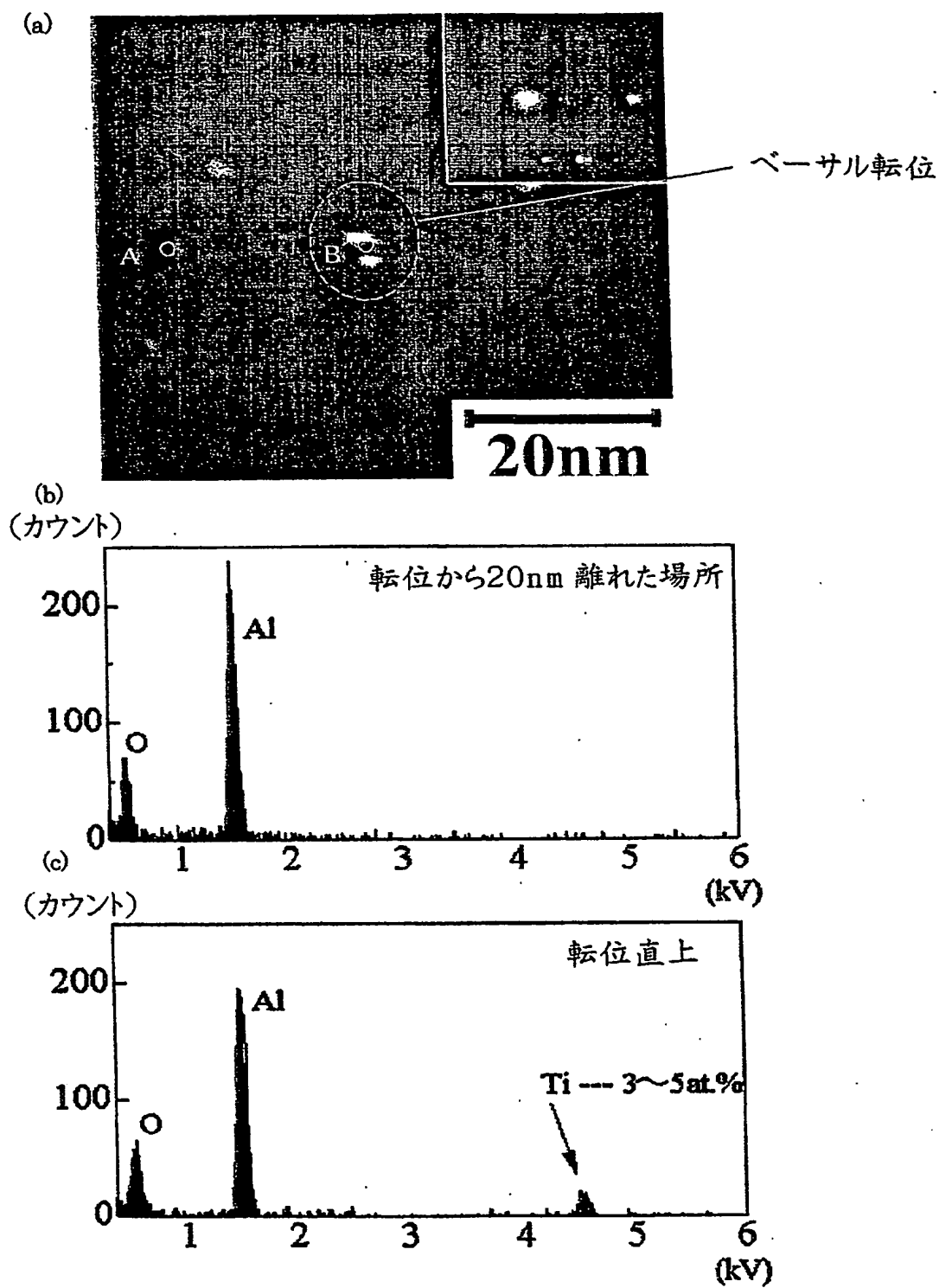
(a)



(b)



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 単結晶材料内部の転位を利用した量子細線などのナノテクノロジー技術の開発。

【構成】 セラミックスまたは金属の単結晶材料を単一すべりが活動する方位から高温で圧縮することによって塑性変形させ、さらに熱処理することにより該単結晶材料の内部に高密度転位を一次元に直線状に配列して導入する。これをイオンまたは電子の高速パイプ拡散デバイスとすることができる。また、さらに該単結晶材料の表面から拡散処理により転位に沿って金属元素を拡散させると、特異な電気伝導性を有した単結晶デバイスや量子細線デバイスを形成できる。さらに、焼鈍またはケミカルエッチングすることにより高密度転位に沿ってナノホールを形成すると分子篩膜、二酸化炭素分離膜などの薄膜デバイスを製作できる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.